

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Akiko HIRAO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: DATA STORAGE MEDIUM AND DATA STORAGE APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

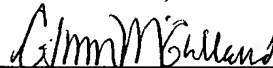
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-251406	August 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

0350468

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-251406

[ST.10/C]:

[JP 2002-251406]

出 願 人

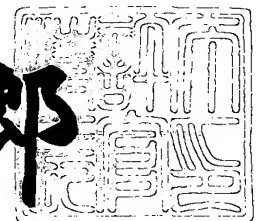
Applicant(s):

株式会社東芝

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3025645

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000202151

【提出日】 平成14年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 7/00

【発明の名称】 情報記録媒体および情報記録装置

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

 【氏名】 平尾 明子

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

 【氏名】 松本 一紀

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研
究開発センター内

 【氏名】 塚本 隆之

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴江 武彦

 【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 情報記録媒体および情報記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電荷輸送性を有する分子、非線形光学特性を有する分子、および光照射により立体構造が変化する光機能分子を含有する記録層と、前記記録層を挟持する一対の透明オーミック電極とを具備し、光照射時に伝導度が減少することを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 2】 前記光機能分子は、立体構造が変化的ることにより、イオン化ポテンシャル、永久双極子モーメント、または移動度が変化的ことを特徴とする請求項 1 に記載の情報記録媒体。

【請求項 3】 電荷輸送性を有する分子、非線形光学特性を有する分子、および光照射により立体構造が変化する光機能分子を含有する記録層と、前記記録層を挟持する一対の透明オーミック電極とを具備し、光照射時に伝導度が減少する情報記録媒体、

前記情報記録媒体に電場を印加する電源、

前記情報記録媒体に光を照射する光源、

前記光を 2 つに分割する手段、

前記分割された光の一方に記録情報を付加する装置、および

前記情報記録媒体の前記記録層に干渉縞を形成して記録を書き込むために、前記 2 つの光を前記媒体中で交差させる光学装置を具備することを特徴とする情報記録装置。

【請求項 4】 前記光機能分子は、立体構造が変化的ることにより、永久双極子モーメントが 0.7 debye 以上増大することを特徴とする請求項 1 に記載の情報記録媒体。

【請求項 5】 前記光機能分子は、立体構造が変化的ることにより、イオン化ポテンシャルが 0.01 eV 以上変化的ことを特徴とする請求項 1 に記載の情報記録媒体。

【請求項 6】 前記光機能分子は、立体構造が変化的ることにより、移動度が 0.5 倍以下に減少することを特徴とする請求項 1 に記載の情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】

本発明は、情報記録媒体に係り、特に、電極から電荷を注入し、そこへ可干渉な2ビームの光を照射して空間電荷分布を形成することにより情報が記録される情報記録媒体、およびこうした情報記録媒体に情報を記録する情報記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の光磁気記録や光ディスクなどの光熱相変化型の媒体に比べて、はるかに高密度な記録を行ない得る記録媒体の一つとして、フォトリフラクティブ媒体が知られている。

【0003】

フォトリフラクティブ媒体とは、フォトリフラクティブ効果を示す媒体であり、このフォトリフラクティブ効果は、光照射により発生した電荷が拡散により再配置し、これにより発生した電場で屈折率が変化する効果である。したがって、フォトリフラクティブ効果を発現する材料は、光伝導性と電気光学特性とを合わせ持つ必要がある。

【0004】

ここで、ホログラフィックメモリの記録媒体としてフォトリフラクティブ媒体を用いる場合について説明する。フォトリフラクティブ媒体に物体光と参照光とを照射すると、これら2つの光によって干渉縞が形成され、この光の強度に応じて、正および負の電荷が記録媒体中の各領域に同数発生する。分子分散系の場合のように、共役している電子の数が少ない低分子量の電荷輸送分子を用いる場合には、電荷輸送分子上に電荷を注入した時のクーロンエネルギーは、電荷の極性によって異なる。このため、正および負の電荷を1つの分子で輸送させることは困難である。極性の異なる電荷は、多くの場合、異なる種類の分子上をホッピングすることによって輸送される。したがって、分子の種類と濃度とを制御することによって、正および負のいずれかの符号の電荷（例えば、電子）のみを輸送さ

せることが可能である。

【 0 0 0 5 】

このとき電荷は、拡散により、さらに外部から電場が印加されていればドリフトによって輸送される。これにより、記録層内における電荷密度に偏りが生じて内部には強い電場が形成され、この電場により電荷は再度ドリフトにより元に戻される。最終的には、内部電場によるドリフト電流と拡散電流（外部電場があればそれによるドリフト電流）との和が零になるまで、ホールの再配置が起こる。発生した内部電場によって非線形光学材料の屈折率が変化し、干渉縞が屈折率格子として記録される。こうした媒体に参照光を照射すると、屈折率格子により参照光が回折されて物体光成分が発生し、これによって、記録された情報が再生される。

【 0 0 0 6 】

上述したようなメカニズムにより情報を記録するフォトリフラクティブ媒体としては、無機強誘電性結晶が広く知られている。近年、この無機結晶に比べて桁違いに小さな誘電率を有し、大きな性能指数や高速応答が期待され、かつ作製が容易なフォトリフラクティブポリマーが提案され、開発が盛んに行なわれている（例えば、特公平 6 - 5 5 9 0 1 号公報、特開平 6 - 1 7 5 1 6 7 号公報等）。フォトリフラクティブポリマーは、電荷発生、電荷輸送、トラップ、および電気光学効果という機能を示す分子の複合体であり、使用状況に合わせて分子の組み合わせを変更して特性をチューニングすることができる。

【 0 0 0 7 】

無機強誘電性結晶と比較すると、フォトリフラクティブポリマーは高速応答が期待できる。しかしながら、これまでに報告されている系の応答速度（記録速度）は、製品化するには依然として不十分であり、実用化を阻む要因の 1 つとなっている。高容量な記録を実現できたところで、情報を記録するのに多くの時間を要するのであれば実用化は困難である。

【 0 0 0 8 】

フォトリフラクティブポリマーの応答速度が高くないのは、光の利用効率が極めて低いことに一因がある。フォトリフラクティブポリマーを含有する記録媒体

に光を照射すると、この光は、一部が電荷発生材に吸収され、さらに吸収された光の一部が電荷となり、生成した電荷のうち一部がトラップされ、空間電場として寄与して情報を記録することになる。

【0009】

照射された光の一部のみしか電荷発生材に吸収されない光学濃度の低い媒体を形成するのは、ホログラムを角度多重で記録するために媒体の深さ方向に三次元に回折格子を記録する必要があるためである。媒体の深さ方向に均一に回折格子が生成する必要があるので、少なくとも照射光のうちある程度の光が透過する光学濃度の媒体を用いることになる。

【0010】

次のプロセスである電荷発生過程については、有機物からの電荷発生効率は、電場や温度に依存し極めて低いことが知られている。

【0011】

以上述べたように、フォトリフラクティブ効果を用いた記録では、原理的に感度を高くするのが困難であった。この問題を鑑みて、本発明は、高容量でかつ高速記録が可能な情報記録媒体、およびこうした記録媒体に情報を記録する情報記録装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の一実施形態によれば、電荷輸送性を有する分子、非線形光学特性を有する分子、および光照射により立体構造が変化する光機能分子を含有する記録層と、前記記録層を挟持する一対の透明オーミック電極とを具備し、光照射時に伝導度が減少することを特徴とする情報記録媒体が提供される。

【0013】

本発明の他の実施形態によれば、電荷輸送性を有する分子、非線形光学特性を有する分子、および光照射により立体構造が変化する光機能分子を含有する記録層と、前記記録層を挟持する一対の透明オーミック電極とを具備し、光照射時に伝導度が減少する情報記録媒体、

前記情報記録媒体に電場を印加する電源、

前記情報記録媒体に光を照射する光源、
 前記光を2つに分割する手段、
 前記分割された光の一方に記録情報を付加する装置、および
 前記情報記録媒体の前記記録層に干渉縞を形成して記録を書き込むために、前記2つの光を前記媒体中で交差させる光学装置
 を具備することを特徴とする情報記録装置が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

フォトリフラクティブポリマーを含有する従来の記録媒体への記録は、次のように説明される。媒体に照射された信号光と参照光とを交差させて干渉縞として照射される光は、まず電荷発生材に吸収され、この電荷発生材からある確率で光電荷が発生する。光電荷は輸送された後、ある確率でトラップされて空間電場を生成し、最終的に情報が記録される。各過程の効率は1よりも低いので、情報を記録するために用いた記録光のフォトンのうち、最終的に情報の記録を司ることになるフォトンの割合として定義できる光の利用効率を高くするのは困難であった。

【0015】

本発明者らは、従来のフォトリフラクティブ効果を用いた記録過程における電荷発生過程は、電極からの電荷注入という現象により置き換え可能であること、さらに、こうして電荷を注入することによって効率をより高くすることができることを見いだした。光のパターンとして媒体に照射される情報は、外部から注入した電荷を、光機能分子を利用してトラップすることにより記録することができる。このため、本発明の実施形態にかかる記録媒体における記録層は、光の照射により立体構造が変化する光機能分子を含有しなければならない。

【0016】

さらに本発明の実施形態にかかる記録媒体は、電荷を注入するための透明オミック電極を有する必要がある。電極として用いる金属等の材質を選択することによって、電極から電荷が注入される分子や膜は数多く知られている。また、光注入として知られている現象も本発明の実施形態に用いることができる。電荷は

、照射された光のパターンに応じて最終的にトラップされればよい。したがって、電極からの電荷の注入は、記録光照射前、記録光照射中、記録光照射後のいずれでも構わない。

【 0 0 1 7 】

電荷注入と光照射とを同時に行なって情報を記録する場合を例に挙げて、本発明の実施形態を説明する。本発明の実施形態にかかる記録媒体に、電極から電荷が注入されるように電圧を印加しつつ、情報が予め付加された信号光とこれと可干渉の参照光とを媒体の中で交差させる。媒体は記録光により物性が変化して電荷トラップに寄与する分子、すなわち光機能分子を含有するので、電極から注入された電荷は光の照射パターンに応じてトラップされ、空間電荷分布が生じる。媒体は非線形光学材料を含有しているので、空間電荷分布に起因する空間電場によって屈折率変調パターンとして記録が行なわれる。

【 0 0 1 8 】

本発明の実施形態にかかる記録媒体は、光照射により立体構造が変化する光機能分子が含有されるので、電荷は以下のメカニズムによりトラップされる。立体構造が変化した光機能分子は、そのイオン化ポテンシャル、永久双極子モーメント、電荷輸送能を決める移動度のうちいずれかが変化して電荷のトラップに寄与する。これら3つの物性は、少なくとも2つが相互に関連している場合がある。あるいは、それぞれの物性を独立に変化させることも可能である。光機能分子は、電荷を直接トラップする場合と、電荷のトラップをアシストする場合の2つの場合がある。

【 0 0 1 9 】

以下、具体的に電荷トラップのメカニズムについて述べる。

【 0 0 2 0 】

光照射により分子のイオン化ポテンシャル、すなわち最高被占分子軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) が変わる分子の例として、フォトクロミック分子が挙げられる。光励起により如何なる構造変化がフォトクロミック分子に起こるかによって、HOMOが深くなる場合と浅くなる場合がある。

【 0 0 2 1 】

(機構 1)

図 1 に、本発明の一実施形態にかかる記録媒体に情報を記録するメカニズムを説明する概念図を示す。ここでは、輸送される電荷が正孔であり、光照射によって HOMO が深くなる光機能分子が媒体に含有されている場合を考える。

【 0 0 2 2 】

媒体が含有する電荷輸送材として、HOMO が、光機能分子の光照射後の HOMO と近い準位のものを用いると、光が照射されないまたは照射強度の弱い領域（干渉縞の暗部）では、図 1（a）に示されるように、ほとんどの電荷は光機能分子にトラップされない。これは、電荷輸送を携わるホッピングサイトのエネルギー準位と光機能分子の最高被占分子軌道（highest occupied molecular orbital, HOMO）のエネルギー準位とが大きく異なるために、電荷のトラップサイトとして光機能分子が作用しないことに因る。

【 0 0 2 3 】

一方、光照射された領域では、光機能分子の HOMO は、図 1（b）に示されるように電荷輸送分子のホッピングサイトのエネルギー準位と近い準位になる。その結果、電荷は電荷輸送分子から光機能分子に移動しうようになる。電荷である正孔が注入されたことによって、光機能分子は正に荷電した状態になり、その状態で最も安定な構造へと変化する。このとき、HOMO は浅くなり、捕獲された電荷は隣接する電荷輸送分子に移動することはなくなってトラップされることになる。

【 0 0 2 4 】

(機構 2)

前述の機構 1 では、光照射により HOMO の準位が深くなる光機能分子について説明したが、これとは逆の変化をする分子を用いることができる。こうした光機能分子は、光照射により HOMO の準位が浅くなってホールを受け取ることができる。正に荷電することによってさらに安定化する光機能分子は、機能 1 の場合と同様にトラップサイトとして機能する。

【 0 0 2 5 】

上記したイオン化ポテンシャル（HOMO）の変化を用いる以外に、光機能分子が電荷をトラップする機構として、永久双極子モーメントや電荷輸送特性の変化を用いることもできる。

【 0 0 2 6 】

（機構 3）

光照射によって永久双極子モーメントが大きくなる光機能分子を用いる場合には、以下のように光機能分子が作用して情報が記録される。Physical Review B, Vol. 56, Num.6, RC R2904に記載されているように、媒体を形成する分子のダイポールによってホッピングサイトの状態密度は揺らぐ。その揺らぎの幅は、ダイポールの大きさとその濃度に依存して変化し、ダイポールが大きいほど、また、その濃度が高いほどホッピングサイトの状態密度の幅は広がることになる。他のファクターが変化しないと仮定すると、状態密度の幅が広がることによって電荷の移動度および拡散係数は小さくなる。

【 0 0 2 7 】

電荷がトラップ分子に捕獲される確率は、トラップ分子の存在する領域における電荷の存在確率に依存する。光照射領域における電荷は、移動速度が小さくなるため長い時間その領域に存在することになり、光未照射領域に比較してトラップされる分子の濃度が高くなる。これに起因する空間電場分布によって、情報は記録されることになる。

【 0 0 2 8 】

上述とは逆に、光照射により永久双極子モーメントが小さくなる光機能分子を用いた場合には、光照射部の移動度が高くなってしまうので、光未照射部よりもキャリアはすみやかに移動するようになり、情報の記録は困難になる。

【 0 0 2 9 】

また、光照射によりダイポールが変化する媒体においては、電荷が誘電的に安定化することにより、分子上に強く束縛されるという機構によってトラップされることもある。

【 0 0 3 0 】

さらに、電荷輸送特性を記述するものとして移動度が挙げられる。本発明の実施形態にかかる媒体中ではキャリアはホッピングによって輸送される。ホッピングとは、局在したサイトからサイトへのキャリアの飛躍による伝導であって、本発明の実施形態の記録媒体においては、電荷輸送分子から電荷輸送分子へのキャリアの飛躍に相当する。

【 0 0 3 1 】

このホッピング過程は、ある局在準位にあるキャリアが格子振動の助けを得て、近くの空の局在準位にトンネル効果で移るものである。その移動度は、局在準位間の距離、局在準位の波動関数の広がり、フォノン振動数、さらには状態密度の広がり、温度、電場の関数である。移動度と同時に電荷輸送特性を記述する係数に拡散係数がある。この拡散係数も移動度と同様のパラメータの関数として表わされる。移動度と拡散係数の両方が記録に関与するが、移動度と拡散係数とは相関があるので、ここでは移動度をもって、キャリアの移動しやすさを定義する。

【 0 0 3 2 】

移動度が変化するメカニズムの例としては、例えば以下に説明するような機構 4 および機構 5 が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

(機構 4)

双極子モーメントが変化する機構以外で、光照射により電荷輸送特性が変化する機構はいくつか知られている。そのうちの 1 つが、フォトクロミック分子を用いる方法である。ここで用いることができるフォトクロミック分子は、光反応により共役系が結合／切断される分子であり、分子内での電荷伝達のオン／オフの制御が可能である。この結果、干渉縞の明部と暗部では、局在準位の距離および濃度が異なることになる。これは、移動度が変化したことに相当する。媒体はトラップ分子を含有するので移動度が小さく変化した領域ではキャリアの存在確率が高くなり、トラップ分子につかまるキャリア数が増大する。この結果、移動度の変調パターンはトラップ濃度の変調パターンとして媒体に記録されることになる。

【 0 0 3 4 】

(機能 5)

光機能分子の立体構造が変化することによっても、電荷をトラップすることができる。これは、いわゆるオフダイアゴナルディスオーダーを変化させることによって、局在準位間の距離や局在準位の波動関数の拡がりを変え、それによって移動度を変化させ、電荷をトラップする方法である。電荷が分子間をホッピングするためには、分子間のトランスファー積分がある程度の大きさである必要がある。電荷輸送し得る分子であっても、空間的に孤立した状態では、電荷を輸送することは難しいので電荷のトラップサイトとなる。光機能分子の立体構造が変化することにより電荷輸送分子が孤立されれば、電荷はトラップされることになる。

【 0 0 3 5 】

以上、電極から電荷注入しながら信号光と参照光とを照射して、本発明の実施形態にかかる記録媒体に情報を記録する手法を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。電極からの電荷の注入は、光照射前や光照射後でも構わない。

【 0 0 3 6 】

上述したような機能を有する光機能分子を含有するので、本発明の実施形態にかかる記録媒体の記録層においては、記録光を照射した際にはキャリア数が減少する。これは、光照射によって電荷がトラップされて、動き得る電荷であるキャリアが低くなるためである。光を照射することによってキャリア数が減少するという特性は、従来のフォトリフラクティブポリマーとは顕著に異なる特性の1つである。いわゆるフォトリフラクティブポリマーは、光照射により電荷を発生する電荷発生材を含有するので、フォトリフラクティブポリマーを含有する記録媒体においては、この電荷発生材から発生する光電荷をトラップして情報が記録される。したがって、こうした従来の記録媒体の光照射部では動き得るキャリア数は増加するので、光照射部のキャリア数は光未照射部のキャリア数よりも多い。

【 0 0 3 7 】

本発明の実施形態にかかる記録媒体に情報を記録する際には、記録が終了する

までの間に、電極から媒体に電荷（キャリア）が注入されればよい。注入されたキャリアを輸送するために、本発明の実施形態にかかる記録媒体には、電荷輸送分子が含有される。

【 0 0 3 8 】

本発明の実施形態にかかる記録媒体が含有する光機能分子は、光照射により立体構造が変化することにより、イオン化ポテンシャル、永久双極子モーメント、または移動度が変調して、最終的に伝導度に変調する。これらの物性の測定法についてここで述べる。

【 0 0 3 9 】

伝導度は通常の、電圧を印加したときに流れる電流をから測定される。すなわち、電流の測定から得られた電流密度（単位面積あたりの電流値）を電場で除することによって得られる。伝導度は電極の材質、膜の形状、不純物濃度などによって変化するので、物質の伝導度を測定する場合には電極材質を変化させて、オーミックと呼ばれる領域で測定することがよく行われるが、本発明の伝導度とは、素子として示す伝導度である。本発明の素子は電極で素子を挟んだ構造をしている。膜の上下の電極に電源と電流計を接続して検出される電流から求めるものである。

【 0 0 4 0 】

通常イオン化ポテンシャルは、真空紫外光電子放出（UPS）で調べることができる。簡便な方法としては、理化学研究所で開発された大気下光電子放出装置で調べられる。測定時の試料形状やセットアップによって、値はばらつく。照射光エネルギーに対して出力をプロットし、外挿値から求めるのが常である。また、他に電気化学的に求める方法もある。

【 0 0 4 1 】

永久双極子モーメントの測定法は、M. S u g i u c h i a n d H. N i s h i z a w a, J. I m a g. S c i. T e c h n o l. 3 7, 2 4 5 (1 9 9 3) に詳細に記されている。

【 0 0 4 2 】

移動度の測定は、通常、過渡光電流の測定から算出する。この方法は、タイム

オブフライト法 (Time of Flight 法) と呼ばれる。測定および算出の方法は、A. Hirao, H. Nishizawa, and M. Sigiuchi, Phys. Rev. Lett. 75, 1787 (1995) に詳細が記されている。

【0043】

本発明の実施形態にかかる光記録媒体が含有する光機能分子として、立体構造が変化することにより、永久双極子モーメントが変化するものを用いることができるが、その変化は 0.7 debye 以上増大することが好ましい。これは、以下の理由による。文献 A. Hirao and H. Nishizawa, Phys. Rev. B 56, RC2904 (1997) に記載されているように、永久双極子モーメントの変化によって、ホッピングサイトの状態密度は変化する。永久双極子モーメントの他に分子間距離、誘電率などによって、状態密度は変化するが、典型的な分子間距離 1.2 nm と比誘電率 3.0 のとき、ダイポールが 0.7 debye 変化すると状態密度幅は約 $kT/2$ だけ変化する。本発明の効果を効率よく発現させるためには、約 $kT/2$ 程度の変化が必要である。

【0044】

また、本発明の実施形態にかかる光記録媒体が含有する光機能分子としては、立体構造が変化することにより、イオン化ポテンシャルが変化するものを用いることができるが、その変化は 0.01 eV 以上変化するものが望ましい。これは、前記永久双極子モーメントに関する記述でふれたように、約 $kT/2$ 程度の変化が本発明の効果を効率よく発現するのに必要であるからである。

【0045】

さらに、本発明の実施形態にかかる光記録媒体が含有する光機能分子としては、立体構造が変化することにより、移動度が変化するものを用いることができるが、その変化は光照射前の 0.5 倍以下に減少することが望ましい。これは、前記永久双極子モーメントやイオン化ポテンシャルに関する記述でふれたように、約 $kT/2$ 程度の変化が本発明の効果を効率よく発現するのに必要であるからである。すなわち、移動度の温度、電場依存性の経験式に、状態密度の幅が約 $kT/2$ 程度増大したとして、典型的な値を代入すると、 0.5 倍から 0.1 倍程度

まで減少する。この時、用いた移動度の経験式は、Disorder Formalismとして知られる経験式で、H. Basseler, Phys. Status Solidi B175, 15 (1993). に開示されているものである。

【0046】

電荷輸送分子とは、電子または正孔を輸送し得る分子である。電荷輸送能を持つ分子は、分子単独でもあるいはポリマーになっていても、さらには他のポリマーとの共重合体であってもよい。例えば、電荷輸送分子としては、以下に列举するものが挙げられる。インドール、カルバゾール、オキサゾール、インオキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、オキサアジアゾール、ピラゾリン、チアチアゾール、トリアゾールなどの含窒素環式化合物、またはその誘導体、またはこれらを主鎖または側鎖に有する化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルアミン類、トリフェニルメタン類、ブタジエン類、スチルベン類、アントラキノンジフェノキノン等のキノン化合物またはその誘導体、またはこれらを主鎖または側鎖に有する化合物、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレンならびにその誘導体である。さらにはポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の π 共役系高分子やオリゴマー、またはポリシラン、ポリゲルマン等の σ 共役系高分子やオリゴマー、アントラセン、ピレン、フェナントレン、コロネンなどの多環芳香族化合物等を用いることもできる。

【0047】

非線形光学材料は、電場の印加により屈折率が変化する材料である。非線形光学材料としては、例えば、1) Franz-Keldysh効果により吸収係数や反射率が変化する物質、および2) ポッケルス効果により屈折率が変化する物質などが挙げられる。

【0048】

具体的には、以下に示す化合物を使用することができる。例えば、p-アゾキシ安息香酸エチル、オレイン酸アンモニウム、およびp-アゾキシアニールなどの液晶を示す材料である。さらに、ウレアおよびその誘導体；チオウレアおよびその誘導体；ニトロベンゼン類；カルボニルベンゼン類；ベンゼンサルフォネー

ト類などの π 共役系ベンゼン誘導体；ピリジンNオキシド類；ニトロピリジン類などのピリジン誘導体；ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびポリアニリンなどの π 共役系高分子やオリゴマー；ポリシラン、およびポリゲルマンなどの σ 共役系高分子やオリゴマー；アントラセン、ピレン、フェナントレン、およびコロネンなどの多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラゾリン、チアチアゾール、およびトリアゾールなどの含窒素環式化合物を有する化合物、またはこれらを主鎖または側鎖に有する化合物；ヒドラゾン化合物、トリフェニルアミン類、トリフェニルメタン類、ベンゼンアミン類、ブタジエン類、スチルベン類、オルフェン類、イミン類、ピペロナル、TCNQ、アントラキノ、ジフェノキノ等誘導体； C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレンならびにその誘導体などが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

これらの材料は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、その配合量は、記録層全体に対して0.01重量%～80重量%程度であることが望ましい。非線形光学材料の含有量が0.01重量%未満の場合には、光学特性の十分な変化を得ることが困難となる。一方、80重量%を越えて多量に含有されると、非線形光学材料が凝集、結晶化して、異なる分子が分散した素子を形成できなくなるおそれがある。

【 0 0 5 0 】

上述した非線形光学材料のうち、含窒素化合物や共役系化合物は電荷をトラップする機能を有していることがあり、後述するトラップ材を兼ねることができる。

【 0 0 5 1 】

光機能分子としては、光照射によって立体構造が変化する分子が用いられる。具体的には、スピロベンゾチオピランなどのスピロピラン類、スピロオキサジン類、フルギド類、シクロフェン類、ジアリールエテン系分子、カルコン誘導体、アゾベンゼン系分子、高分子液晶にフォトクロミック分子を含有させたシアノビフェニル基を有するポリアクリレートまたはポリシロキサン、およびスピロベン

ゾフラン基を含むポリシロキサン等のフォトクロミズムを示す分子などが挙げられる。立体構造が変化する波長が同一であれば、上述したような光機能分子の2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

【 0 0 5 2 】

上述したような光機能分子は、記録光を吸収することが必須である。しかしながら、記録光に対する光学濃度が非常に高い光機能分子を多量に含有させた場合には、照射された記録光は記録媒体の表面近傍で吸収されてしまい、素子の内部に存在する光機能分子まで記録光が到達しないおそれがある。したがって、素子としたときの光学密度 (cm^{-1}) が 10^{-6} から 10 の範囲となるように、光機能分子の含有量を決定することが望まれる。例えば、記録層全体に対して 0.1 ～ 20 重量%程度の量で光機能分子を配合することが好ましい。

【 0 0 5 3 】

上述した光機能分子のうち、含窒素化合物や共役系を有する化合物は、電荷輸送能も有していることがあり、その場合は電荷輸送材を兼ねることができる。

【 0 0 5 4 】

光機能分子がトラップ材としての機能を有しない場合には、トラップ材を別途配合してもよい。トラップ材は電荷を受け取ってトラップする必要があるので、電荷輸送材と同様にドナー性やアクセプター性の基を有する分子が用いられる。具体的には、以下の基を有する分子である。アリルアルカン類、インドール、カルバゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラゾリン、チアチアゾール、トリアゾールなどの含窒素環式化合物、フルオレノンおよびその誘導体、ジフェノキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体などの含酸素化合物、および含硫黄誘導体などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

これらの基のなかで、電荷輸送に与える影響が小さい部位に結合している水素原子は、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、ベンジル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾピロル基、ベンゾイミダゾリル基、ナフトチアゾリル基、ナフトオキサゾリル基、ナフトピロル

基、ナフトイミダゾリル基、または水酸基など任意の基によって置換可能である。

【 0 0 5 6 】

好ましいトラップ材としては、共役系を中心として、その両端にドナー性またはアクセプター性の基が置換されている化合物が挙げられる。中心の共役系の構造によっては、正または負の電荷が入ることによって構造が安定化し、高性能なトラップ材として機能することができる。

【 0 0 5 7 】

トラップ材が含有される場合、その含有量は、記録層全体に対して 0. 1 重量%以上 4 0 重量%以下とすることが望ましい。トラップ材の含有量が 1 重量%未満の場合には、分散量が少なすぎるために、光生成された電荷がトラップ材に捕獲されるまでに時間がかかり、記録に時間を要してしまう。一方、4 0 重量%を越えると分散量が多すぎるために、生成された電荷が充分に分離する前にトラップされてしまうので、十分な内部電場を形成することが困難となる。このとき、電荷輸送材は、記録層全体に対して 1 重量%～7 0 重量%程度の割合で用いることが好ましい。電極から注入された電荷は、電荷輸送分子間をホッピングして最終的にトラップ材に捕獲され、内部電場を形成することが望まれる。電荷輸送材の含有量が 1 重量%未満の場合には、電荷は輸送されないで、内部電場を生成することが困難となる。一方、電荷輸送材の含有量が 7 0 重量%を越えると、電荷輸送材同士が凝集、結晶化して、異なる分子が分散した素子を形成できなくなるおそれがある。

【 0 0 5 8 】

上述したような電荷輸送材、非線形光学材料、光機能分子、および必要に応じて配合されるトラップ材は、適宜組み合わせ使用することができる。また、トラップ材、電荷輸送材、非線形光学材料としては、側鎖に光機能性の基を結合させたポリマーを用いることもできる。

【 0 0 5 9 】

なお、電荷輸送材などの成分がポリマーでない場合には、前述の成分に加えてポリマーを混合することもできる。使用され得るポリマーは、光学的に不活性で

あることが好ましいが、特に限定されない。例えば、ポリエチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル、ポリオレフィンオキシド樹脂、アルキド樹脂、スチレンー無水マレイン酸共重合体樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリエステルカーボネート、ノルボルネン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアリレート、およびパラフィンワックスなどが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 6 0 】

また、記録媒体のガラス転移点を低下させるために、可塑剤と呼ばれる分子量の小さな分子を分散させてもよい。ガラス転移点を低下させることによって、光機能分子の立体構造をより容易に変化させることができる。

【 0 0 6 1 】

さらに、高分子酸化防止剤、紫外線吸収剤として一般的に知られる化合物を、上述した成分に加えて使用することもできる。こうした化合物としては、例えば、ヒンダート・フェノール類、芳香族アミン類、有機硫黄化合物、亜リン酸エステル、キレート化剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、およびニッケル錯体などが挙げられる。これらの成分の配合量は、例えば、記録層全体に対して0.0001～10重量%とすることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明の一実施形態にかかる記録媒体における記録層は、上述した成分を含有する組成物を溶剤に溶解し、成膜することにより形成することができる。溶剤としては、種々の有機溶剤を使用することができ、例えば、アルコール類、ケトン類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、エステル類、芳香族ハロゲン化炭化水素類、および芳香族炭化水素などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

記録層は、例えば、スピンコーティング法、浸漬塗布法、ローラ塗布法、スブ

レー塗布法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラコーティング法等の各種の塗布法、キャスト法、真空蒸着法、およびスパッタリング法などにより形成することができる。塗布法においては、電荷輸送材、非線形光学材料、および光機能分子を含有する溶液を用いて、その溶媒を蒸発させることによって作製される。このとき、成分は、所望の特性を示すものであるならば、分子でもポリマーでも構わない。また、溶媒を用いずに、例えば、混合物を加熱した状態から急冷させて記録層を作製することもできる。さらには、グロー放電を利用した、例えばプラズマCVD法により形成してもよい。溶液をキャストするのみならず、溶液から溶媒を気化させた後に、粉末状の混合材料を加熱溶融して記録層を形成することもできる。この方法はインジェクション法とも呼ばれる。

【 0 0 6 4 】

典型的には、以下のような方法により記録媒体を作製することができる。まず、光機能分子、電荷輸送分子、非線形光学分子および必要に応じてマトリックスポリマーを、トルエンなどの有機溶媒に溶解させた後、乾燥させてこれを留去する。加熱した石英基板上に膜厚調節用のスペーサーを配置し、この上に先の乾燥させた材料を載置する。その上部からもう1つの基板を押し当てることによって、所望の膜厚の試料を作製して記録層が得られる。

【 0 0 6 5 】

こうして形成される記録層の膜厚は、通常0.05～1.0mm程度であり、0.2～1mmであることが好ましい。なお、記録層の膜厚は、記録容量や光透過性などの記録媒体に要求される特性や組成に応じて、適宜選択することができる。

【 0 0 6 6 】

例えば、前述の成分を含有する組成物を含む溶液を、適切な支持体の上に塗布することにより、記録層が成膜される。支持体としては、適切な厚さ、および硬さを備え、取り扱いのために十分な強度を有している任意の材料を使用することができる。

【 0 0 6 7 】

成膜された記録層を支持体から剥離し、透明オーミック電極で記録層を挟持することによって、本発明の実施形態にかかる記録媒体が得られる。透明オーミック電極は、媒体中に電荷を注入し得る材料から選択することができる。光を照射して情報が記録されるので、記録層を挟持する電極は透明であることが必要である。なお、ここでの透明とは、照射される光の少なくとも40%以上が透過可能な程度に透明であることを意味する。オーミック電極は、所望の符号の荷電キャリアを媒体に効率よく注入することができ、理想的には印加電場と注入キャリア数との間に比例関係が成り立つ電極であるが、実際にはオームの法則が厳密に成り立つことはまれであり、電圧印加とともにキャリア数が増大する電極である。透明性が高いという点ではインジウムオキサイド（ITO）を用いることが好ましいが、電荷の注入のし易さという点から適切な電極材料を選定することが望まれる。透明オーミック電極として適切な材料は、記録層に含有される分子に応じて選択される。例えば、*p*-diethylaminobenzaldehyde diphenylhydrazone（DEH）に代表されるホール輸送材が主に含有される場合は、Au電極が好ましい。ホール輸送材の中には、Au電極よりもむしろ、ITOやAlからの電荷注入が優れている系もある。また、エレクトロン輸送材である3,5-dimethyl-3',5'-di-*t*-butyl-4,4'-diphenoquinone（DMDB）が電荷輸送材である場合には、Mgなどが電極材料としては好ましい。

【0068】

場合によっては、記録層を成膜するために用いられた支持体を、本発明の実施形態にかかる記録媒体の基板として使用することもできる。上述したような透明オーミック電極が形成された透明の支持体を、記録層の成膜に用いた場合である。すなわち、本発明の一実施形態にかかる記録媒体は、記録層と、この記録層を挟持する一対の透明オーミック電極と、このオーミック電極が設けられた基板とを有する構成としてもよい。この場合の基板は、記録に使用する光の波長域で、ある程度透明であることが望まれる。なお、光の波長は、半導体レーザーの場合には、例えば780nm、650nm、405nmである。通常の樹脂は、可視域である400～600nmの範囲の波長を有する光に対して透明であり、長波長域である800nm付近まで透明性を維持しているものも多い。したがって、

ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、アクリル樹脂、およびポリイミド等が好ましい。また、近年開発された透明なアモルファスポリマーであるシクロオレフィンポリマーやノルボルネン樹脂も、基板として適している。

【 0 0 6 9 】

本発明の一実施形態にかかる記録媒体は、予めポーリング処理を施してもよい。この場合には、記録層を、そのガラス転移点程度の温度に加熱し、さらに外部電場を加える。これによって、永久双極子モーメントの大きな分子、特に非線形光学材料を外部電場の方向に配向させて、光に対する非線形性を増大させることができる。

【 0 0 7 0 】

次に、本発明の実施形態にかかる記録媒体をホログラムメモリとして用いる場合、すなわち、媒体に情報を記録し、記録した情報を再生する方法について説明する。上述した記録媒体に情報を記録・再生するには、本発明の実施形態にかかる情報記録装置が用いられる。

【 0 0 7 1 】

図 2 に、本発明の実施形態にかかる情報記録装置の概略図を示す。上述したような記録層 2 を透明オーミック電極 3 a および 3 b で挟持してなる記録媒体 1 の一方の側に、画像表示素子 1 5 を配置し、記録媒体 1 をはさんで反対側には、読み取り装置 1 8 を設置する。読み取り装置 1 8 は画像表示素子 1 5 から記録媒体 1 に照射される光の光軸に垂直になるよう配置することが好ましい。

【 0 0 7 2 】

画像表示素子 1 5 は、光の反射率または透過率を変える、または目的の方向へ光を誘導する／しない等を制御することにより情報を表示する装置である。具体的には、液晶シャッターによる光の透過／非透過または反射／非反射、ミラーアレイを用いた光の目的の方向への反射／他の方向への反射等が広く用いられる。より具体的には、例えば、液晶素子、デジタルミラーアレイ、P o c k e l s Readout Optical Modulator、Multi-channel Spatial Modulator、Si-PLZT 素子、変形表

面型素子、A O または E O 変調素子、および磁気光学効果素子などを用いることができる。

【 0 0 7 3 】

読み取り装置 1 8 としては、任意の光電変換素子を使用することができる。例えば、CCD、CMOS センサー、フォトダイオード、Photoreceptor、およびフォトマルチプライヤーチューブなどが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

ここでは、光が画像表示素子 1 5 を透過することを仮定しているが、画像表示素子は光を反射させるタイプでもよい。

【 0 0 7 5 】

記録媒体 1 への情報の記録は、例えば、以下の手順で行なうことができる。記録に用いる光源 9 としては、レーザーに代表される可干渉な光である必要がある。ここでは、レーザーを用いた場合について説明する。レーザーの波長は、用いる記録媒体における記録層の成分に応じて選択することができる。具体的には、光機能分子に応じて、この光機能分子が吸収する波長が記録光として選択される。レーザーとしては、既存の気体レーザー、固体レーザー、または半導体レーザーの任意のものを用いることができる。レーザーからの出力ビームを、例えばビームスプリッター 1 2 を用いて 2 つに分割する。一方を参照光 5 とし、他方は画像表示素子 1 5 を透過させ信号光 4 として用いる。

【 0 0 7 6 】

このような構成の装置を用いて記録媒体 1 に情報を記録するに当たっては、信号光 4 と参照光 5 とが記録層 2 内で交わるように、記録媒体 1 に入射する。これは、具体的には、以下のような手法により行なわれる。まず、レーザー 9 からの光を、例えばビームエキスパンダー（図示せず）で平行光に広げた後、例えばビームスプリッター 1 2 により 2 つに分割する。記録したい情報は予めデジタル化し、それに応じた画像パターンを画像表示素子 1 5 に入力しておく。ビームスプリッター 1 2 で二つに分割した光の一方を、ミラー 1 4 を介して画像表示素子 1 5 に照射し、例えば光の強度分布を記録するデータに応じて空間的に変調して信号光 4 とする。さらに、信号光をレンズ 1 6 で集光して、記録媒体 1 に照射する。

。レンズの焦点距離を f_1 としたとき、画像表示素子 15 とレンズ 16 との距離は f_1 に等しいことが好ましく、記録媒体 1 とレンズ 16 との距離は f_1 にほぼ等しいことが好ましい。信号光 4 の照射と同時に、参照光 5 が記録層 2 内で交わるように参照光を記録媒体 1 に照射する。参照光は、レンズ（図示せず）で集光して照射してもよい。このとき、記録媒体 1 には、外部電源 7 から電場を印加して電極 3 a, 3 b から電荷を注入させておく。

【 0 0 7 7 】

記録媒体 1 に印加される電圧は、媒体の膜厚やキャリア注入効率等に応じて適宜選択することができ、例えば $1 \sim 1000 \text{ V}$ 程度とすることができる。ただし、電圧の印加によって少なくとも $1 \text{ pA} / \text{cm}^2$ の電流が記録媒体 1 に流れることが望まれる。 $1 \text{ pA} / \text{cm}^2$ 未満の場合には、注入キャリア数が少ないため記録が行われないおそれがある。

【 0 0 7 8 】

信号光 4 と参照光 5 との重ね合わせで干渉縞が記録層 2 に生じ、これにより光機能分子の立体構造が変化して、電極 3 a, 3 b から注入された電荷がトラップされる。その結果、内部電場が発生し、光学特性の変調が起こって回折格子が記録層に形成される。このとき、参照光 5 の入射角度および信号光 4 の入射角度の少なくとも一方を変化させることによって、記録層 2 の重なり合う領域に複数の干渉縞を形成することが可能である。あるいは、入射される光の方向に対して記録媒体 1 を回転させることによって、参照光 5 および信号光 4 の入射角度を変化させることができる。またさらに、信号光と参照光との重なり合う領域に対して $1/2 \sim 1/1000$ 程度、レーザー光の照射される位置をずらすことによって、2 つの光 4, 5 の重なり合う領域に同様に複数の干渉縞を記録することができる。

【 0 0 7 9 】

図 2 に示した情報記録装置は、レンズ 17、読み取り装置 18、情報変換装置 19 を具備しているので、記録媒体 1 に記録された情報を電気信号 20 として再生することができる。記録された情報の読み取りに当たっては、まず、信号光 4 を遮断し、参照光 5 のみを記録媒体 1 に照射する。すなわち、参照光 5 は読み出

し光として用いることもできる。このとき、記録された干渉縞により信号光 4 と同一の空間的強度分布をもった再生光 6 が再生されるので、レンズ 1 7 を透過させた後、読み取り装置 1 8 で読み取ることができる。読み取った光の強度分布により、記録された情報の再生が可能となる。レンズの焦点距離を f_2 としたとき、レンズからレンズまでの距離は $f_1 + f_2$ に等しいことが好ましく、レンズから読み取り装置までの距離は f_2 に等しいことが好ましい。

【 0 0 8 0 】

ここでは、記録時と読み取り時に同じ波長の光源を用いているが、これに限定されるものではない。記録層 2 の膜厚が 0.5 mm 程度以下の場合には、記録時とわずかに異なる波長を有する光源を読み取りに用いても、記録された情報を読み取ることが可能である。このような場合、回折光強度が大きくなるように、記録時とはわずかに異なる角度で読み出し光を入射させてもよい。この場合も前述と同様に、読み取り装置 1 8 は、読み取りに用いる光の光軸に垂直に配置することが望ましい。

【 0 0 8 1 】

またここでは、参照光 5 もレンズを用いて集光しているが、参照光は必ずしも集光する必要はない。ビームエキスパンダーを、レーザー 9 から画像表示素子 1 5 の間のいずれかの位置に配置することによって、レンズを省略することができる。

【 0 0 8 2 】

記録した情報の読み取りに当たっては、位相共役再生も可能である。この方法では、記録に用いたときと同一の波長の可干渉な光が、記録時とは逆向きに照射される。

【 0 0 8 3 】

すなわち、記録に用いた光と同一の波長の光を発振するレーザーからの光を、例えばビームエキスパンダーで光径を広げた後、レンズを用いて、参照光を照射したときとは全くの逆向きに記録媒体に照射する。記録媒体に記録された回折格子により、信号光が進んだのとは全く逆向きに虚像が再生される。虚像がレンズを透過した後、例えば、ビームスプリッターで反射させ、読み取り装置で読み取

る。記録時と同様にこの場合も、レンズから読み取り装置までの距離は、レンズの焦点距離に等しくすることが好ましい。位相共役再生においても、記録時とはわずかに異なる波長をもつ、可干渉な光を読み出し光として用いることができる。このときは、虚像の光軸が信号光の光軸と完全に一致するように、読み出し光の入射角をわずかに調整することが好ましい。

【 0 0 8 4 】

記録時に参照光を集光していない場合には、位相共役再生時においても、ビームスプリッターおよびレンズを省略することができる。

【 0 0 8 5 】

記録媒体に記録された情報は、次のような方法により消去することができる。例えば、素子に一樣に光を照射したり、熱を加えたりすることによってトラップされた電荷を再分布させ電荷分布を一樣にする方法、またはトラップされた電荷を極性の反対の電荷と再結合させることによって消去する方法である。電荷分布を一樣にする方法は、素子の広い領域を消去するのに適した方法である。例えば、記録領域よりも広い領域にわたって一樣な強度分布を有する光を照射することによって、あるいは記録媒体をガラス転移点より低い温度まで加熱することによって、記録は消去される。一方、電荷を消去する方法は、局所的な記録の消去に適している。この場合、極性の反対の電荷を発生する機構を素子に付与する必要がある。具体的には、電荷がホールの場合にはエレクトロンを媒体中に注入させる仕組みとその輸送材を含有させる必要がある。

【 0 0 8 6 】

あるいは、媒体がトラップ材を含有する場合には、特定の波長の光、具体的には中性状態のトラップ材は吸収しないが、イオン化状態のトラップ材が吸収する波長の光を、記録媒体に一樣に照射してもよい。こうした光を照射することによって、記録された情報を消去することが可能である。

【 0 0 8 7 】

本発明の一実施形態にかかる記録媒体への情報の記録方法および再生方法は、上述した例に限定されるものではなく、種々の変更が可能である。例えば、信号光 4 と参照光 5 とは、記録媒体 1 に対して異なる面から入射してもよい。

【 0 0 8 8 】

情報がデジタルデータとして記録される場合、画像表示素子 1 5 の複数の画素でひとつのデータを表わしても構わない。

【 0 0 8 9 】

また、情報を信号光の強度分布で与える場合には、明部と暗部との光強度は、ビーム径全般にわたって一様でなくともよい。例えば、画像表示素子における光の透過率を、中央部分で低くし、中央から離れた部分では高くしておくことも可能である。これによって、再生信号の中央部よりも中央から離れた部分で再生光が弱められることを、予め補正することができる。あるいは、中央付近での吸収係数が大きく、中央から離れると吸収係数が小さくなるような光強度変調素子を、読み取り装置 1 8 の前に配置しても同様の効果が得られる。

【 0 0 9 0 】

また、上述のように透過型の媒体ではなく、片面に反射層を設けた媒体を用いて、同様のホログラフィック記録を行う場合にも、本発明の媒体および装置を用いることができる。その場合、記録光と情報光は同軸で媒体に入射されてもよい。反射してきた光を再生光として検出するので、透過型とは異なり、光検出器と光源であるレーザーは媒体の同じ側に位置することが好ましい。

【 0 0 9 1 】

本発明の記録媒体は、上述した例に限定されるものではなく、その主旨を逸脱しない範囲において種々変形して用いることができる。

【 0 0 9 2 】

例えば、本発明の一実施形態にかかる記録媒体は、多重に情報を記録することが可能である。この多重記録について以下に説明する。

【 0 0 9 3 】

ホログラフィックメモリにおいては、すでに説明したように、記録情報を含む信号光とこの信号光と可干渉性の参照光とを媒体内で重ねて干渉縞を発生させ、この干渉縞を記録することにより情報が記録される。この干渉縞の k ベクトルは、物体光の進行方向と参照光の進行方向との垂直 2 等分線に対して鉛直な方向になる。すなわち、記録媒体に形成される干渉縞の明部と暗部は、この垂直 2 等分

線の方向につながっている。内部電場は、この光の強弱に直角に記録層中に生成する。記録時と同じ角度で参照光を記録媒体に入射し、記録された屈折率格子により回折する光は、物体光の成分をもつ。この物体光を読み取ることによって、情報が再生されることになる。参照光の入射角度が異なる場合には、ブラッグ条件が満足されず物体光は再生されない。干渉縞の k ベクトルの角度を変化させた場合には、生成する内部電場もその k ベクトルが異なる方向に発生する。媒体の任意の点における内部電場は、記録した電場ベクトルの和になる。

【 0 0 9 4 】

つまり、媒体への信号光と参照光の両方またはどちらか一方の入射角度を変えることによって、同じ場所に多重に記録することが可能になる。

【 0 0 9 5 】

これを実現するには、大きく分けると次の2つの方法が挙げられる。(1) 物体光と参照光とのなす角度を保存したまま入射角度を変える方法、および(2) 物体光と参照光とのなす角度を変える方法である。また、角度を変えるためには、大きく分けると次の2つの方法が挙げられる。(3) 試料を回転させる方法、および(4) 光の進行方向を変える方法である。

【 0 0 9 6 】

光の進行方向は、次のような方法により変えることができる。例えば、プリズムやミラー等の光学部品に光を照射し、これら光学部品を回転させる方法、カー効果やポッケルス効果などの磁気光学効果や電気光学効果により透過または反射した光の方向を変える方法、液晶に回折格子を表示させその格子幅を変えるなどにより回折方向を変える方法、および、参照光と物体光とを光強度により焦点距離を変えるセルフフォーカシング(3次の非線形光学特性)機能を有する媒体を透過させて、2つの光のなす角度を変える方法などである。

【 0 0 9 7 】

したがって、実際の装置としては、前述の(1)ないし(4)の方法の少なくとも2つを任意に組み合わせて採用することができる。以下に、組み合わせの一例を挙げて、具体的な方法を説明する。

【 0 0 9 8 】

(1)の方法と(3)の方法とを合わせた場合には、例えば記録媒体を回転可能な台に固定し、これを回転させる。(1)の方法と(4)の方法とを合わせた場合には、例えば、物体光と参照光とを記録媒体に導くためのミラーや回折格子およびレンズ等を同時に回転させ、記録媒体上での物体光と参照光のなす角を一定にする。また、(2)の方法と(3)の方法とを合わせた場合(この場合には(4)の方法も合わせることになる)には、例えば物体光と参照光とを記録媒体に導くためのレンズを音響光学効果素子で構成し、レンズの焦点距離を変えてレンズを移動させながら試料も回転させる。さらに、(2)の方法と(4)の方法とを合わせた場合には、例えば物体光と参照光とを記録媒体に導くためのミラーや回折格子やレンズ等を、同時または一方だけを自由に回転させる。

【 0 0 9 9 】

いずれの方法を採用した場合も、本発明の実施形態にかかる記録媒体の記録層に多重に情報を記録し、所望の情報を再生することが可能である。

【 0 1 0 0 】

【実施例】

以下、具体例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 1 0 1 】

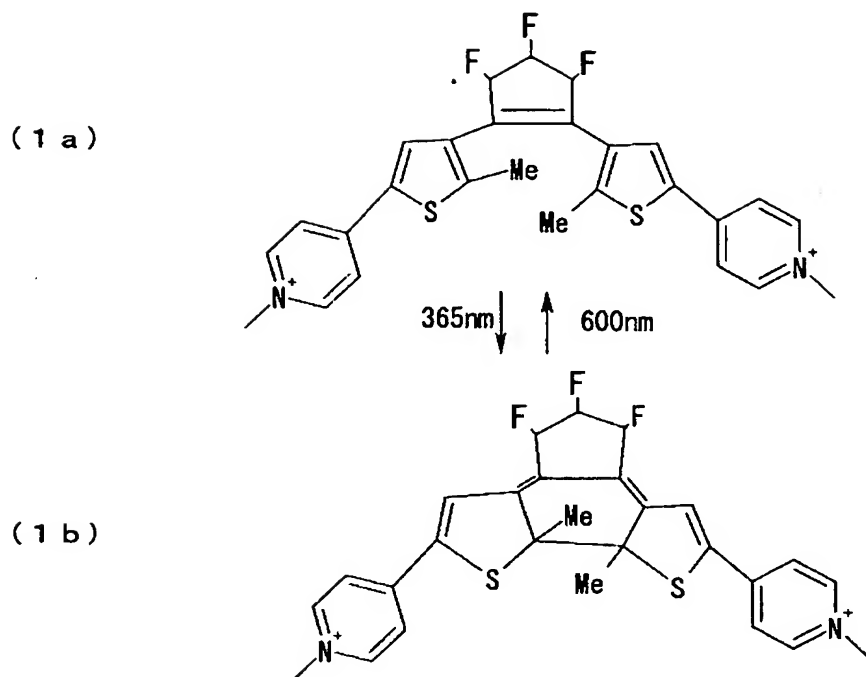
(実施例1)

まず、以下の要領にて記録媒体を作製した。

電荷輸送材としてのN,N' -diphenyl-N,N' -(2-naphthyl)-(1,1' -phenyl)-4,4' -diamine: 40重量%、非線形光学材料およびトラップ材として機能するN - [[4 - (ジメチルアミノ) フェニル] - メチレン] - 2 - メチル - 4 - ニトロベンゼンアミン (DBMNA) : 35重量%、光機能分子として下記化学式で表わされるジアリールエテン化合物: 5重量%、およびマトリックスポリマーとしてのアートン (日本合成ゴム社製) : 20重量%を、トルエンに溶解して溶液を調製した。

【 0 1 0 2 】

【化 1】



【0103】

2枚のガラス基板を用意し、それぞれの表面にITO (Indium Tin Oxide) 膜および半透明のAu電極を順次形成した。このようにITOおよびAu電極が形成されたガラス基板は、オーミック電極付きの基板といえることができる。

【0104】

この基板の上に前述のトルエン溶液をキャスト法により塗布し、記録層を作製した。溶媒を十分に除去した後、120℃に加熱した状態で、紫外線を照射しながらもう一枚の基板を上部から押し当てて素子化して、本実施例の記録媒体を得た。記録媒体の膜厚は、テフロン（登録商標）製のスペーサーを用いて100μmに調整した。

【0105】

前記化学式に示したように、本実施例において光機能分子として用いたジアリールエテン化合物は、照射する光の波長によって2つの構造を取る。具体的には、紫外光（波長：365nm）を照射した場合には(1b)に示されるように中

央のリングが閉じた状態となり、この構造におけるイオン化ポテンシャルは5.7 e Vである。一方、可視光（波長：600 nm）を照射した場合には、（1 a）に示されるように中央のリングが開いた状態となり、この構造におけるイオン化ポテンシャルは高く6.2 e V以上と報告されている。したがって、こうしたジアリールエテン化合物のイオン化ポテンシャルは、可視光照射により深くなり、紫外光照射によって浅くなる。

【0106】

本実施例においては媒体作製時に紫外線を照射したので、光機能分子としてのジアリールエテン化合物の多くは、（1 b）の状態になっている。

【0107】

得られた記録媒体を暗中に設置し、上下の電極に300 Vの電圧を印加したところ、 200 pA/cm^2 の電流が流れた。このとき、印加電場は $3 \times 10^4 \text{ V/cm}$ であるので、伝導度は $6.7 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ である。この記録媒体に632.8 nm、 0.1 mW/cm^2 の光を照射した場合には、300 Vの電圧を印加した際に流れる電流は 10 pA/cm^2 に減少した。このとき、伝導度は $3 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$ である。

【0108】

次に、図2に示す構成の記録装置を用いて、この記録媒体にホログラムを記録再生した。図示する装置において、He-Neレーザー（波長632.8 nm出力30 mW）9から出射された光は、まず、ビームスプリッター12で二つに分割される。ビームスプリッター12で反射された光は、ビームエキスパンダー11を用いて光径を広げた後、液晶画像表示素子15を透過する。液晶画像表示素子15は、予め記録したい情報に応じてその透過率を変調しておく。液晶画像表示素子15の透過光を信号光4とする。信号光4を、レンズ16（焦点距離150 mm）を用いて集光する。レンズ16と記録媒体1との距離は、135 mmとした。

【0109】

一方、ビームスプリッター12を透過した光は、そのまま参照光5として記録媒体1に照射した。このとき、記録媒体1上で信号光4が集光された領域を参照

光が覆うように、参照光 5 の光路をビームエキパンダー 1 0 など調整する。信号光 4 と参照光 5 とが記録媒体 1 に入射される角度を記録媒体 1 の外で測定したところ、記録媒体 1 の法線方向に対して、それぞれ 40° および 50° であった。

【 0 1 1 0 】

記録媒体 1 の電極 3 a、3 b は、500 V の外部電源 7 に接続されており、一定の電流が流れて電極から記録媒体に電荷が注入されている。この状態で 5 m s 光を照射することによって、記録媒体 1 にホログラムとして情報を記録することができた。

【 0 1 1 1 】

続いて、記録された情報を再生した。再生にあたっては、信号光 4 の光路をシャッターで遮断し、ビームスプリッター 1 2 を透過した光を読み出し光として記録媒体 1 に照射したところ、回折光が観測された。レンズ 1 6 と同様のレンズ 1 7 (焦点距離 150 mm) を透過させた後、回折光を読み取り装置 1 8 としての CCD に入射することによって、信号光 4 の強度分布と同様の強度分布を有する再生光が検出された。

【 0 1 1 2 】

記録直後の回折効率 は 1.0 % であり、半年後においても 0.9 % であった。また、透過率の媒体内部でのゆらぎといった媒体の光学的品質も半年経過しても変化はなかった。

【 0 1 1 3 】

次に、液晶画像表示素子 1 5 からの出力を、角度多重で同じ場所に 100 枚記録したところ、どのページからの画像も再生することができた。また、多重記録した画像も半年後に再生可能であった。

【 0 1 1 4 】

(比較例 1)

光機能分子としてのジアリールエテン化合物を添加せず、その代わりにポリマーマトリックスとしてのアートを 4.7 wt %、および電荷発生材としての C₇₀ を 0.3 wt % 含有させた以外は、前述の実施例 1 と同様の処方により、従来

から知られているフォトリフラクティブポリマー媒体を作製した。

【 0 1 1 5 】

得られた記録媒体に対し、前述の実施例 1 と全て同一の条件で実験を行なった。その結果、10 s の記録を行なっても実施例 1 と同程度の回折効率を得ることはできなかった。また、伝導度は、 $8.5 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ から、 $7.2 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ と増大した。このように、光機能分子を含有しない場合、キャリアはトラップされる確率が低いので、情報記録の効率は極めて低くなる。

【 0 1 1 6 】

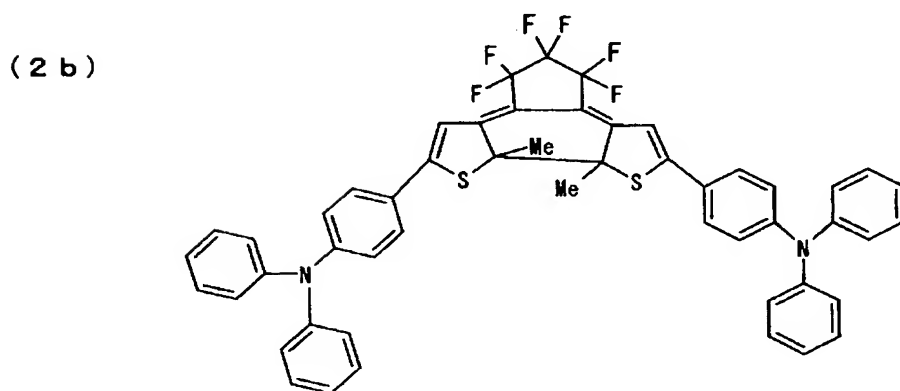
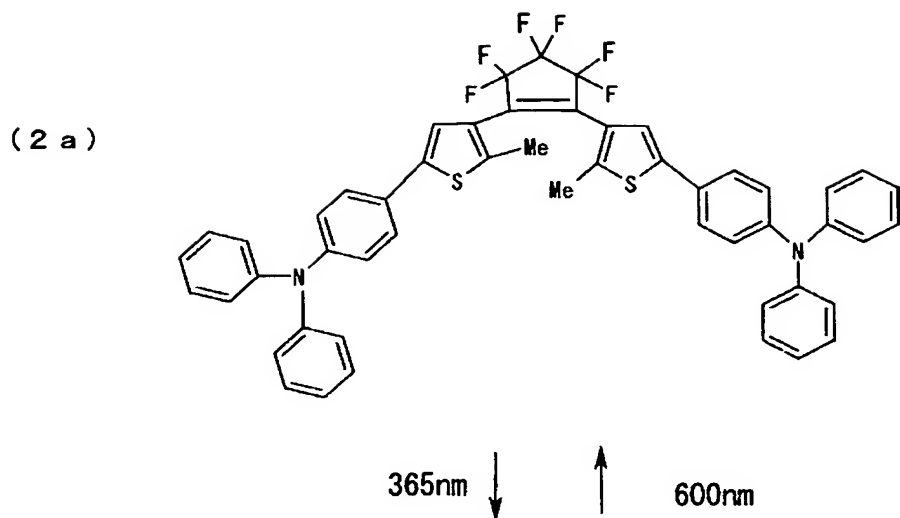
(実施例 2)

以下の要領で記録媒体を作製した。

下記化学式で表わされ、電荷輸送材および光機能分子として機能するジアリールエテン化合物：35 重量%、非線形光学材料およびトラップ材として機能する N-[[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-メチレン]-2-メチル-4-ニトロベンゼンアミン (DBMNA)：35 重量%、およびマトリックスポリマーとしてゼオネックス 480 R (日本ゼオン社製)：30.0 重量%を、トルエンに溶解して溶液を調製した。

【 0 1 1 7 】

【化 2】



【 0 1 1 8 】

得られた溶液を用いて、前述の実施例 1 と同様の手法により記録媒体を作製した。

【 0 1 1 9 】

前記化学式に示したように、本実施例において光機能分子として機能するジアリールエテン化合物は、照射する光の波長によって 2 つの構造を取る。紫外光（波長：365nm）を照射した場合には（2b）に示されるように中央のリングが閉じた状態となり、この構造におけるイオン化ポテンシャルは約 5.4 eV である。一方、可視光（波長：600nm）を照射した場合には、（2a）に示されるように中央のリングが開いた状態となり、この構造におけるイオン化ポテン

シャルは高く、約 5.8 eV と報告されている。したがって、こうしたジアリールエテン化合物のイオン化ポテンシャルは、可視光照射により大きくなり、紫外光照射により小さくなる。

【0120】

本実施例においては媒体作製時に紫外線を照射したので、多くのジアリールエテン化合物は (2b) の状態になっている。

【0121】

こうした記録媒体を、実施例 1 と同様の条件で評価した。ただし、光源 9 としては、発振波長 405 nm のレーザーを用いた。その結果、レスポンスタイム 20 ms で回折効率 3.0% に達し、記録媒体にホログラムを記録することができた。このとき、伝導度は光照射により、 $5.5 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ から $2.2 \times 10^{-15} \text{ S/cm}$ に減少した。

【0122】

回折効率は半年後においても 1.4% であった。また、媒体の光学的品質も半年経過しても変化はなかった。

【0123】

次に、液晶画像表示素子 15 からの出力を、角度多重で同じ場所に 100 枚記録したところ、どのページからの画像も再生することができた。また、多重記録した画像も半年後に再生可能であった。

【0124】

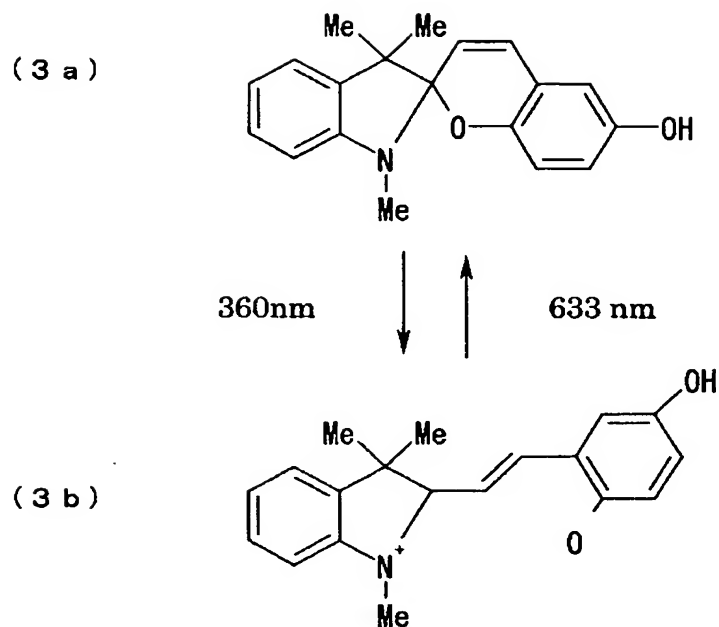
(実施例 3)

以下の要領にて記録媒体を作製した。

電荷輸送材としての 1,1-bis(p-diethylaminophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadiene: 30 重量%、非線形光学材料およびトラップ材として機能する N-[[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-メチレン]-2-メチル-4-ニトロベンゼンアミン (DBMNA): 30 重量%、光機能分子として下記化学式で表わされるスピロピラン化合物: 20 重量%、およびマトリックスポリマーとしてのアトロン (日本合成ゴム): 20 重量%を、トルエンに溶解して溶液を調製した。

【0125】

【化 3】



【0126】

得られた溶液を用いて、前述の実施例1と同様の手法により記録媒体を作製した。

【0127】

前記化学式に示したように、本実施例において光機能分子として用いるスピロピラン化合物は、照射する光の波長によって2つの構造を取る。紫外光（波長：360 nm）を照射した場合には（3 b）に示される構造となり、可視光（波長：633 nm）を照射した場合には（3 a）に示される構造となる。紫外光を照射にすることによって、ダイポールが大きくなり可視光域に吸収を持つようになる。本実施例においては、媒体作製時に紫外線を照射したので、光機能分子としてのスピロピランの多くは、（3 b）の状態になっている。また、（3 a）に示される構造と（3 b）に示される構造とでは、移動度も変化する。具体的には、光機能分子の多くが（3 b）の構造であるとき、移動度は（3 a）の構造が多いときに比べて小さくなる。

【0128】

得られた膜厚150 μ mの記録媒体を暗中に設置し、上下の電極に500 Vの

電圧を印加したところ、 450 pA/cm^2 の電流が流れた。この時の伝導度は $1.35 \times 10^{-14}\text{ S/cm}$ である。この記録媒体に 400 nm 、 100 mW/cm^2 の光を照射した場合には、 500 V の電圧を印加した際に流れる電流は 200 pA/cm^2 に減少した。このとき、伝導度は $6.0 \times 10^{-15}\text{ S/cm}$ である。

【0129】

また、この時別途、移動度を測定したところ、光照射前には室温で約 $2 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったのが、光照射後には約 $4 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで低下した。

【0130】

次に、図2に示す構成の記録装置を用い、前述の実施例1と同様の条件でこの記録媒体にホログラムを記録再生した。信号光4と参照光5とが記録媒体1に入射される角度を記録媒体1の外で測定したところ、記録媒体の法線方向に対し、それぞれ 40° および 50° であった。

【0131】

記録媒体1の電極3a, 3bは、 500 V の外部電源7に接続されており、一定の電流が流れて電極から記録媒体に電荷が注入されている。この状態で 5 ms 光を照射することにより、記録媒体1にホログラムとして情報を記録することができた。

【0132】

記録された情報を実施例1と同様の方法により再生したところ、信号光4の強度分布と同様の強度分布を有する再生光が検出された。

【0133】

記録直後の回折効率は 0.5% であり、半年後においても 0.4% であった。また、媒体の光学的品質も半年経過しても変化はなかった。

【0134】

次に、液晶画像表示素子15からの出力を、角度多重で同じ場所に 100 枚記録したところ、どのページからの画像も再生することができた。また、多重記録した画像も半年後に再生可能であった。

【 0 1 3 5 】

(比較例 2)

光機能分子としてのスピロピラン化合物を添加せず、その代わりにポリマーマトリックスとしてのアトンを 19.7 wt %、および電荷発生材としての C_{70} を 0.3 wt % 含有させた以外は、前述の実施例 3 と同様の処方により、従来から知られているフォトリフラクティブポリマー媒体を作製した。

【 0 1 3 6 】

得られた記録媒体に対し、前述の実施例 3 と全て同一の条件で実験を行なった。その結果、100 s 記録を行っても実施例 3 と同程度の回折効率を得ることはできなかった。光照射前後で移動度は変化せず、伝導度は光照射により増大した。また、角度多重は 3 枚が限界であった。

【 0 1 3 7 】

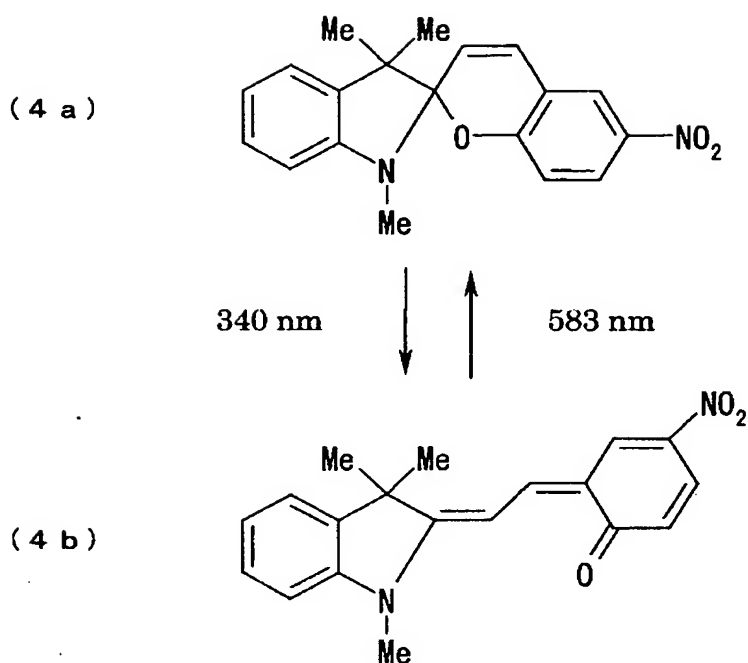
(実施例 4)

以下の要領にて記録媒体を作製した。

電荷輸送材としての 4-N,N-bis(4-methylphenyl)amino- α -phenylstilbene : 25 重量%、非線形光学材料としての 1,3-dimethyl-2,2-tetramethyl-5-nitrobenzimidazoline : 30 重量%、トラップ材として triphenylamine : 5 重量%、光機能分子として下記化学式に示したスピロピラン化合物 : 20 重量%、マトリックスポリマーとしてのポリアリレート (ユニチカ製) : 20 重量%を、トルエンに溶解して溶液を調製した。

【 0 1 3 8 】

【化 4】



【0139】

得られた溶液を用いて、加熱温度を140℃に変更し、膜厚を200 μmとした以外は、前述の実施例1と同様の手法により記録媒体を作製した。

【0140】

前記化学式に示したように、本実施例において光機能分子として用いるスピロピラン化合物は、照射する光の波長によって2つの構造を取る。青色から緑色の光照射によりダイポールが大きくなる。そのため、光照射部におけるキャリア数濃度が高くなって、電極から注入された電荷が光照射部でトラップ材にトラップされる。本実施例では、媒体作製時に紫外線を照射したので、光機能分子としてのスピロピラン化合物の多くは(4b)の状態になっている。また、(4a)に示される構造と(4b)に示される構造とでは、移動度も変化する。具体的には、(4a)に比べて(4b)はダイポールが大きいので、(4b)の構造の光機能分子が多数のときの移動度は、(4a)の構造の光機能分子が多数のときに比べて低くなる。分子軌道法で計算したところ、約0.5 debye増大していた。

【0141】

はじめに、記録媒体の移動度を測定した。その結果、光照射前は約 $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、光を照射すると約 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に減少した。伝導度も光照射により減少した。

【0142】

この記録媒体に光を集光して、ピットとしてデジタル情報を記録した。半導体レーザー（波長 405 nm，出力 3 mW）から光を出射し、記録媒体中で集光させ 3 次元ピットとして情報を記録させた。その結果、ピットは 0.2 μs で記録することができた。また、記録は 1 年経過後でも保持されていることが確認できた。

【0143】

（比較例 3）

光機能分子としてのスピロピラン化合物を添加せず、その代わりにポリマーマトリックスとしてのポリアリレートを 19.7 wt %、および電荷発生材としての C_{70} を 0.3 wt % 含有させた以外は、前述の実施例 4 と同様の処方により、従来から知られているフォトリフラクティブポリマー媒体を作製した。

【0144】

光照射前後で移動度は変化せず、伝導度は光照射により増大した。

【0145】

得られた記録媒体に対し、前述の実施例 4 と全て同一の条件で実験を行なったところ、ピットの記録には 10 ms を要した。

【0146】

【発明の効果】

以上述べたごとく、本発明によれば、高容量でかつ高速記録が可能な情報記録媒体、およびこうした記録媒体に情報を記録する情報記録装置を提供することができる。

【0147】

本発明は、高密度記録を実現するために有効であり、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態にかかる情報記録媒体に情報を記録するメカニズムを説明する概念図。

【図 2】

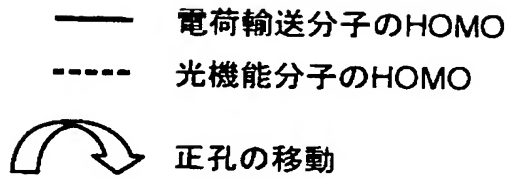
本発明の一実施形態にかかる情報記録装置の概略図。

【符号の説明】

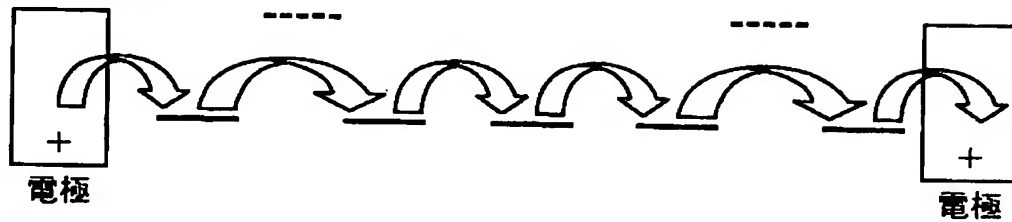
- 1 …記録媒体
- 2 …記録層
- 3 a, 3 b …オーミック電極
- 4 …信号光
- 5 …参照光
- 6 …再生光
- 7 …外部電源
- 8 …シャッター
- 9 …レーザー
- 10, 11 …ビームエキスパンダー
- 12 …ビームスプリッター
- 13, 14 …ミラー
- 15 …画像表示素子
- 16, 17 …レンズ
- 18 …読み取り装置
- 19 …情報変換装置
- 20 …電気信号

【書類名】 図面

【図 1】

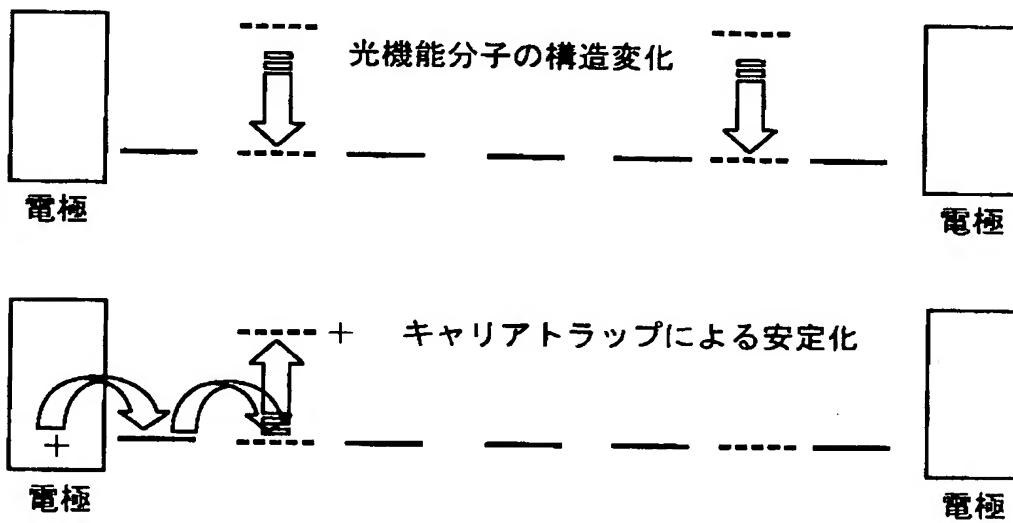


【光未照射部】



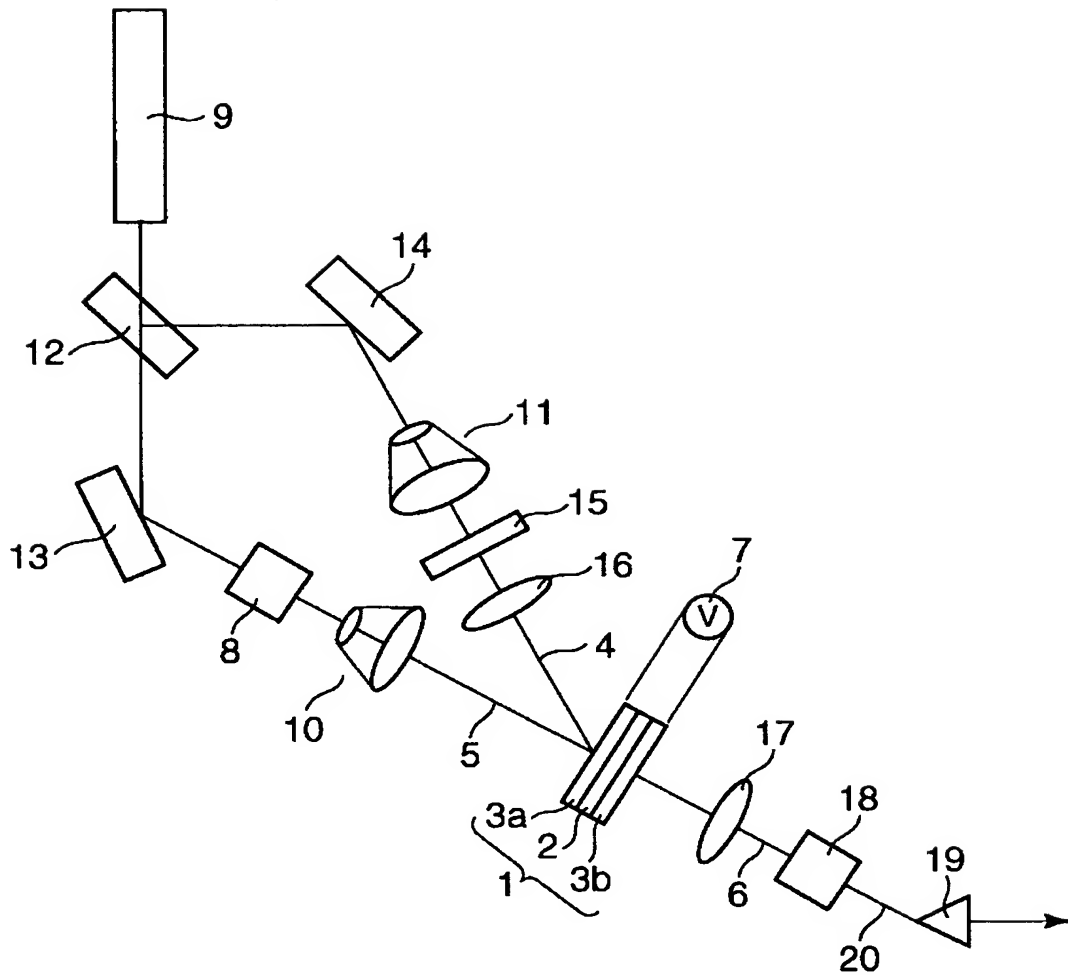
(a)

【光照射部】



(b)

【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量でかつ高速記録が可能な情報記録装置を提供する。

【解決手段】 情報記録媒体(1)、前記情報記録媒体に電場を印加する電源(7)、前記情報記録媒体に光を照射する光源(9)、前記光を2つに分割する手段(12)、前記分割された光の一方に記録情報を付加する装置(15)、及び、前記情報記録媒体の記録層に干渉縞を形成して記録を書き込むために、前記2つの光を前記媒体上で交差させる光学装置(13,8,10,14,11,15,16)を具備する情報記録装置である。前記情報記録媒体は、電荷輸送性を有する分子、非線形光学特性を有する分子及び光照射により立体構造が変化する光機能分子を含有する記録層(2)と、前記記録層を挟持する一対の透明オーミック電極(3a,3b)とを有し、光照射時に伝導度が減少することを特徴とする。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	2001年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名	株式会社東芝